



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|-----------|--|
| <p>(51) 国際特許分類6 C09D 127/12</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO97/21776</p> <p>(43) 国際公開日 1997年6月19日(19.06.97)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03575</p> <p>(22) 国際出願日 1996年12月5日(05.12.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/320572 1995年12月8日(08.12.95)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 荒木孝之(ARAKI, Takayuki)(JP/JP) 実政久人(SANEMASA, Hisato)(JP/JP) 久米川昌浩(KUMEGAWA, Masahiro)(JP/JP) 岡 憲俊(OKA, Noritoshi)(JP/JP) 清水哲男(SHIMIZU, Tetsuo)(JP/JP) 〒566 大阪府堺市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> | | <p>(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| <p>(54)Title: FLUORINATED MATERIAL FOR COATING COMPOSITION AND METHOD OF COATING USING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 含フッ素塗料用材料およびそれを用いた被覆方法</p> <p>(57) Abstract A fluorinated material for coating compositions which retains the excellent properties inherent in fluoropolymers, such as heat resistance, chemical resistance, nontackiness, and frictionless properties, and directly and tenaciously adheres to metallic, glass, and other substrates. The material comprises a functional ethylenic fluoropolymer obtained by copolymerizing (a-1) 0.05 to 30 mol.% at least one ethylenic fluoromonomer having at least one functional group selected among hydroxy, carboxy, carboxylate, carboxylic ester, and epoxy groups with (b-1) 70 to 99.95 mol.% at least one ethylenic fluoromonomer not having any of the functional groups.</p> | | |

(57) 要約

フッ素ポリマーの有する優れた耐熱性、耐薬品性、非粘着性、低摩擦性などの特性を維持し、金属、ガラスなどの基材に対して直接強固な接着力を与える含フッ素塗料用材料およびそれを用いた被覆方法を提供する。

(a-1) ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05~30モル%と

(b-1) 前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70~99.95モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体を用いる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|----------|----|------------|
| AL | アルバニア | EE | エストニア | LR | リベリア | RU | ロシア連邦 |
| AM | アルメニア | ES | スペイン | LS | レソト | SD | スーダン |
| AT | オーストリア | FI | フィンランド | LT | リトアニア | SE | スウェーデン |
| AU | オーストラリア | FR | フランス | LU | ルクセンブルグ | SG | シンガポール |
| AZ | アゼルバイジャン | GB | ガボロン | LV | ラトヴィア | SI | スロベニア |
| BB | バルバドス | GE | イギリス | MC | モナコ | SK | スロバキア共和国 |
| BE | ベルギー | GH | グルジア | MD | モルドバ | SN | セネガル |
| BF | ブルキナ・ファソ | GR | ギリシア | MG | マダガスカル | SZ | スワジランド |
| BG | ブルガリア | GN | ギニア | MK | マケドニア | TD | チャド |
| BJ | ベナン | GR | ギリシャ | UA | ウクライナ | TG | トーゴ |
| BR | ブラジル | HU | ハンガリー | ML | マリ | TJ | タジキスタン |
| BY | ベラルーシ | IE | アイルランド | MN | モンゴル | TM | トルクメニスタン |
| CA | カナダ | IS | アイスランド | MR | モロッコ | TR | トルコ |
| CF | 中央アフリカ共和国 | IT | イタリア | MW | マラウイ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CG | コンゴ | JP | 日本 | MX | メキシコ | UA | ウクライナ |
| CH | スイス | KE | ケニア | NE | ニジェール | UG | ウガンダ |
| CI | コート・ジボアール | KG | キルギスタン | NL | オランダ | UZ | ウズベキスタン共和国 |
| CM | カメルーン | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | NZ | ニュージーランド | VN | ベトナム |
| CN | 中国 | KR | 大韓民国 | PL | ポーランド | YU | ユーゴスラビア |
| CZ | チェコ共和国 | KZ | カザフスタン | PT | ポルトガル | | |
| DE | ドイツ | LI | リヒテンシュタイン | RO | ルーマニア | | |
| DK | デンマーク | LK | スリランカ | | | | |

明 細 書

含フッ素塗料用材料およびそれを用いた被覆方法

技術分野

5 本発明は、金属やガラスなどの基材への含フッ素ポリマーの塗装に際し、基材に強固に接着しうる含フッ素塗料用材料、含フッ素塗料用プライマー、含フッ素塗料用水性分散体、含フッ素粉体塗料、含フッ素塗料用樹脂組成物および含フッ素塗料用プライマーを用いる基材の表面への含フッ素ポリマーの被覆方法に関する。

背景技術

10 含フッ素ポリマーはその耐化学薬品性、耐熱性、非粘着性などの優れた特性によって金属表面への被覆材料として好ましく用いられており、たとえば耐食性の要求される化学装置のライニングや、耐食性および非粘着性の要求される炊飯、調理器具の内張りなどの用途に用いられている。しかしながら、この優れた非粘着性に起因して金属の表面との接着性が充分ではなく、この金属の表面との接着性の改良のためにこれまで種々の方策が講じられている。

20 そのひとつに、金属の表面を化学的または物理的に粗面処理を行なうなどして含フッ素ポリマーと基材とのアンカー効果を期待して密着させる方法があるが、この方法は粗面化処理自体に手間がかかりまた接着力も初期接着は可能でも、温度変化や高温時にアンカー効果の減衰
25 などをおこす。

またフッ素樹脂表面を、液体アンモニアに金属ナトリウムを溶かした溶液で処理して、その表面を化学的に活性化する方法が提案されている。ところがこの方法では、
5 処理液自体が環境汚染を引き起こす恐れがあるとともに、その取扱いに危険が伴うという問題点があった。また、フッ素樹脂表面にプラズマスパッタリングなどの物理化学的処理を施したり、あるいはフッ素樹脂表面を機械的に粗面化するなどの方法も提案されているが、この方法では、処理に手間がかかったりあるいはコスト上昇を伴
10 なったり、意匠性を損ねたりするなどの問題点があった。

また、含フッ素塗料に接着性を改良するための種々の成分の添加やプライマーの検討も行われている。

たとえば含フッ素ポリマーを含む塗料組成物にクロム酸などの無機酸を加えて金属表面に化成皮膜をつくり、
15 密着を高めるなどの技術がある（特公昭63-2675号公報）。しかし、クロム酸は6価クロムを含有することから、食品安全性、作業安全性ともに充分とはいえない。またリン酸などの他の無機酸を使用するばあいにはフッ素樹脂塗料の安全性を損なうという問題があった。

20 前記無機酸にかえて、フッ素樹脂を含む塗料にポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、PEEKなどの耐熱性樹脂、さらにそれらに加えて金属粉末などを添加し、プライマーとして使用することが検討されている（特開平6-264000号公報）。そもそもフッ
25 素ポリマーと耐熱性樹脂類は相溶性がほとんどなく、塗膜中で相分離などを起して、プライマーとトップコートの間で相間剥離を起こしやすい。また、フッ素樹脂と耐熱性樹脂との熱収縮率の違いや、耐熱性樹脂の添加によ

る塗膜伸度の低下などにより、高温加工時や使用時などのピンホールや、ひびわれなどの塗膜欠陥などを生じやすい。またこれら耐熱性樹脂は、焼付けにより、褐色化がおこるため、白色や鮮やかな着色、透明性などを求められる用途では使用困難である。

また、フッ素樹脂が本来有する非粘着性や低摩擦性も低下させる。

また、透明性を求められるガラスなどへのフッ素樹脂塗料の接着に際し、基板をシランカップリング剤処理を行ったり、シリコン樹脂をフッ素樹脂塗料に添加したりして接着性の改良を試みている（特公昭54-42366号公報、特開平5-177768号公報など）が、耐熱性や、接着性が不十分で高温時に剥離や発泡、着色を起こしやすい。

一方、含フッ素塗料として、ヒドロキシル基やカルボキシル基など官能基を含むハイドロカーボン系単量体を共重合したものが検討されているが、これらはそもそも、耐候性を主目的として検討されたもので、本発明の目的とする200～350℃といった耐熱性を必要とする用途や、非粘着性、低摩擦性などを必要とする用途では使用困難である。

つまり官能基を含むハイドロカーボン系（非フッ素系）単量体を共重合したものは高温で加工時または使用時、その単量体構成部分から熱分解が起こりやすく、塗膜破壊、着色、発泡、剥離などが起こりフッ素樹脂塗装の目的を達成することができないものである。

本発明の目的は、前記従来の問題を解決し、フッ素ポリマーの有する優れた耐熱性、耐薬品性、非粘着性、低

摩擦性などの特性を維持し、さらに金属やガラスなどの基材に対して直接強固な接着力を与えうる含フッ素塗料用材料およびそれを用いた被覆方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、(a-1) ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05
10 ~ 30モル%と

(b-1) 前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70~99.95モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素塗料用材料に関する。

また本発明は、(a-2) ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.
15 05~30モル%と

(b-2) 前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70~99.95モル
20 %とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素塗料用プライマーに関する。

また本発明は、(a-3) ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含
25 フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.

0 5 ~ 3 0 モル % と

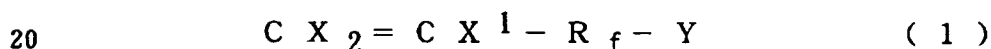
(b-3) 前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性
単量体の少なくとも1種の単量体70~99.95モル
%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン
5 性重合体からなる含フッ素塗料用水性分散体に関する。

また本発明は、(a-4) ヒドロキシル基、カルボキ
シル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエス
テル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含
フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.
10 05~30モル%と

(b-4) 前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性
単量体の少なくとも1種の単量体70~99.95モル
%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン
性重合体からなる含フッ素粉体塗料に関する。

15 また本発明は、前記官能基を有する含フッ素エチレン
性単量体(a-1)が、ヒドロキシル基を有する含フッ
素エチレン性単量体であることが好ましい。

また本発明は、前記官能基を有する含フッ素エチレン
性単量体(a-1)が、式(1)：



(式中、Yは $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、
カルボキシルエステル基またはエポキシ基、XおよびX¹
は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原
子、R_fは、炭素数1~40の2価のアルキレン基、炭素
25 数1~40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1~
40のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基または
炭素数1~40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアル
キレン基を表わす)

で示される少なくとも 1 種の単量体であることが好ましい。

また本発明は、前記式 (1) において Y が、 $-CH_2OH$ であることが好ましい。

- 5 また本発明は、前記官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a-1) が、式 (2) :

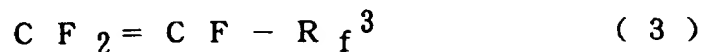


- [式中、 Y^1 は $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、カルボキシルエステル基またはエポキシ基、 R_f^1 は炭素
10 数 1 ~ 39 の 2 価の含フッ素アルキレン基または $-OR_f^2$
(R_f^2 は炭素数 1 ~ 39 の 2 価の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ~ 39 のエーテル結合を含む 2 価の含フッ素アルキレン基) を表わす]

で示される含フッ素単量体であることが好ましい。

- 15 また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b-1) が、テトラフルオロエチレンであることが好ましい。

- また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b-1) が、テトラフルオロエチレン 85
20 ~ 99.7 モル % と式 (3) :



[R_f^3 は $-CF_3$ または OR_f^4 (R_f^4 は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基) を表わす]

- で示される単量体 0.3 ~ 15 モル % との単量体混合物
25 であることが好ましい。

また本発明は、前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b-1) が、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレン 40 ~ 80 モル % とエチ

レン 20 ～ 60 モル % とこれらの単量体と共重合可能な単量体 0 ～ 15 モル % との単量体混合物であることが好ましい。

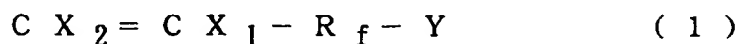
また本発明は、(A-1) (a-5) ヒドロキシル基、
5 カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかを有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも 1 種の単量体 0.05 ～ 30 モル % と

(b-5) 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の
10 の少なくとも 1 種の単量体 70 ～ 99.95 モル % とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体 1 ～ 90 重量 % と

(B-1) 側鎖に官能基を有さない含フッ素エチレン性重合体 10 ～ 99 重量 %

15 とからなる含フッ素塗料用樹脂組成物に関する。

また本発明は、前記官能基を有する含フッ素重合体 (A-1) が、(a-5) 式 (1) :

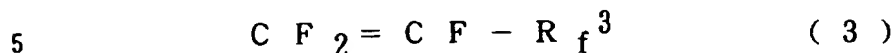


(式中、Y は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸塩、
20 カルボキシルエステル基またはエポキシ基、X および X^1 は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、 R_f は、炭素数 1 ～ 40 の 2 価のアルキレン基、炭素数 1 ～ 40 の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数 1 ～ 40 のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基または
25 炭素数 1 ～ 40 のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表わす)

で示される少なくとも 1 種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体と (b-5) テトラフルオロエチレンと

の共重合体

または前記官能基を有する含フッ素単量体 (a-5) と、
(b-5) として (a-5) を除く単量体全量に対して
テトラフルオロエチレン 85~99.7 モル%と式 (3) :



[R_f^3 は $-\text{CF}_3$ または OR_f^4 (R_f^4 は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)を表わす]

で示される単量体と0.3~15モル%との単量体混合物との共重合体のうちの少なくとも1種の官能基を有する含フッ素エチレン性重合体であって、

10 (B-1) が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体のうちの少なくとも1種であることが好ましい。

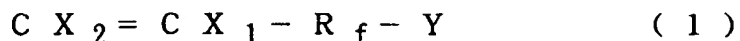
さらに本発明は、(A-2) (a-2) ヒドロキシシル基、カルボキシシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかを有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体
20 0.05~30モル%と

(b-2) 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70~99.95モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素塗料用プライマーからなる層を基材
25 の表面に形成し、かくして形成されたプライマー層の上に

(B-1) 側鎖に官能基を有さない含フッ素エチレン性重合体からなる層を形成したのち、プライマー層と側鎖

に官能基を有さない含フッ素エチレン性重合体層とを焼成することの特徴とする基材の表面への含フッ素重合体の被覆方法に関する。

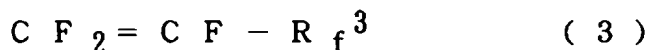
さらに本発明は、前記含フッ素塗料用プライマー（A
5 - 2）が、（a - 2）式（1）：



（式中、Yは $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、カルボキシルエステル基またはエポキシ基、Xおよび X^1 は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、 R_f は、
10 炭素数1～40の2価のアルキレン基、炭素数1～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表わす）

15 で示される少なくとも1種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体と（b - 2）テトラフルオロエチレンとの共重合体

または前記官能基を有する含フッ素単量体（a - 2）と、（b - 2）として（a - 2）を除く単量体全量に対して
20 テトラフルオロエチレン85～99.7モル%と式（3）：



[R_f^3 は $-CF_3$ または $-O-R_f^4$ （ R_f^4 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基）を表わす]

で示される単量体0.3～15モル%との単量体混合物
25 との共重合体のうちの少なくとも1種の官能基を有する含フッ素エチレン性重合体であって、

（B - 2）が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テ

トラフルオロエチレンーパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体のうちの少なくとも１種であることが好ましい。

さらに本発明は、前記含フッ素重合体を被覆する基材の表面が、金属の表面であることが好ましい。

さらに本発明は、前記含フッ素重合体を被覆する基材の表面が、ガラス系材料の表面である前記いずれかの基材の表面への含フッ素重合体の被覆方法に関する。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の実施例において接着強度を測定するために作製した接着サンプルを説明するための概略平面図である。

図２は、本発明の実施例における接着強度の測定に用いた測定具の概略斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の含フッ素塗料用材料に用いられる含フッ素重合体は、

（a-1）ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも１種の単量体 0.05～30モル％と

（b-1）前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも１種の単量体 70～99.95モル％とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素塗料用材料である。

なお、本明細書において、塗料用材料とは、たとえば塗料用のプライマー、水性分散体、樹脂組成物や粉体塗料などをいう。

5 本発明者らは前記官能基を有する含フッ素重合体が金属やガラス、その他の材料に対し、基材の表面処理、プライマー層の塗布、塗料中への接着性を有する成分の添加などを行なわなくとも驚くべき強力な接着性を有することを見出した。

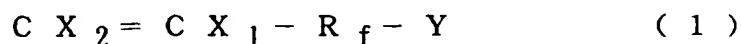
10 本発明の含フッ素塗料用材料は、前記（a-1）の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体を用いて、前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体（b-1）と共重合し、含フッ素重合体に官能基を導入することが重要であり、それによって従来、接着が不十分または不可能であった種々の基材表面に対し直接優れた接着性を与えうる。つまり、官能基を有する含フッ素重合体であ
15 っても、非フッ素系の官能基含有単量体を共重合したものに比べ耐熱性に優れており、高温（たとえば200～400℃など）での加工時の熱分解などがより少なく抑えられ、大きな接着力をうることができ、さらに着色や
20 発泡、それによるピンホール、レベリング不良などのない塗膜を形成することができる。また、塗装物品を高温で使用するばあいも、接着性を維持し、さらに着色、白化、発泡、ピンホールなどの塗膜欠陥が生じにくい。

25 また、本発明の含フッ素塗料用材料に用いる、前記の官能基を有する含フッ素重合体は、それ自体、耐熱性だけでなく、含フッ素ポリマーがもつ耐薬品性、非粘着性、低摩擦性、耐候性などの優れた特性を有しており、塗装後の塗膜表面にこれら含フッ素ポリマーの優れた特性を

低下させずに与えうる。

本発明の塗料用材料に用いられる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体の官能基は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボン酸塩、カルボキシルエステル基から選ばれるものであり、官能基の効果により種々の基材との接着性を与えうるものであり、基材の表面の種類、目的や用途により適宜選択されるが、耐熱性の面でヒドロキシ基を有するものが最も好ましい。

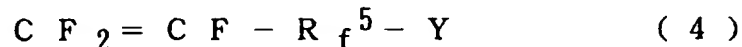
本発明の塗料用材料で用いる含フッ素エチレン性重合体は、具体的には (a-1) 式 (1) :



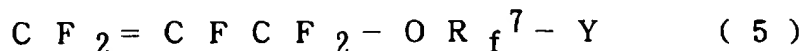
[X、X¹、R_f、Yは前記式(1)と同じ]で示される官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 0.05 ~ 30 モル % と

(b-1) 該 (a-1) 成分と共重合可能な前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 70 ~ 99.95 モル % とを共重合してえられる含フッ素エチレン性重合体である。

官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a-1) は、具体的には式 (4) :

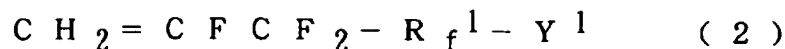


[式中、Yは式(1)のYと同じ、R_f⁵は炭素数1 ~ 40の2価の含フッ素アルキレン基または -OR_f⁶ (R_f⁶は炭素数1 ~ 40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1 ~ 40のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基)を表わす]、式(5) :

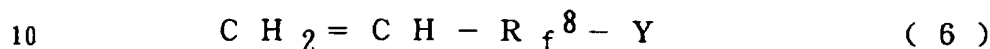


[式中、Yは式(1)のYと同じ、-R_f⁷は炭素数1 ~

39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基を表わす]、式(2)：



- 5 [式中、 Y^1 は式(1)のYと同じ、 $-\text{R}_f^1$ は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基、または $-\text{OR}_f^2$ (R_f^2 は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～39のエーテル結合を含む2価のアルキレン基)を表わす]または式(6)：

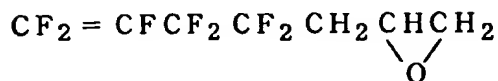
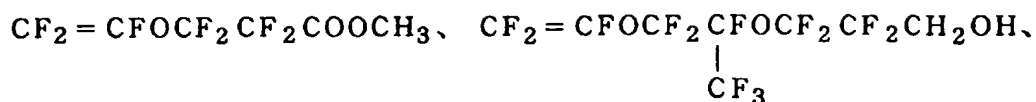


[式中、Yは式(1)のYと同じ、 R_f^8 は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基]で示されるものなどがあげられる。

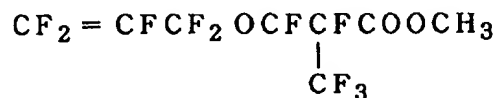
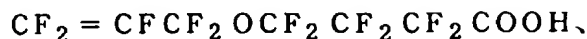
- 式(2)および式(4)～式(6)の官能基含有含フッ素エチレン性単量体が、含フッ素エチレン性単量体(b-1)との共重性が比較的良好な点で、また、共重合してえられた重合体の耐熱性を著しく低下させない理由で好ましい。
- 15

- これらのなかでも、他の含フッ素エチレン性単量体との共重合性や、えられた重合体の耐熱性の面より式(4)、式(2)の化合物が好ましく、とくに式(2)の化合物が好ましい。
- 20

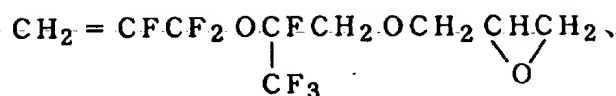
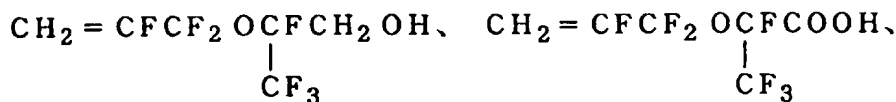
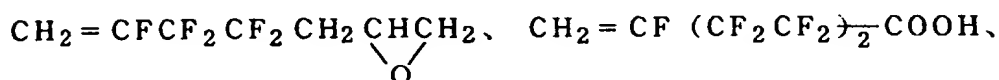
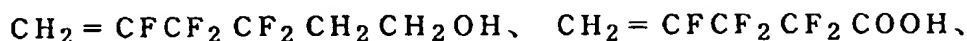
式(4)で示される官能基含有含フッ素単量体はさらに詳しくは



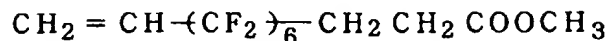
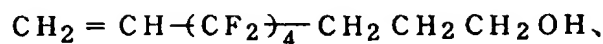
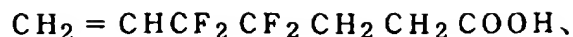
などが例示される。式(5)で示される官能基含有含フッ素単量体としては、



5 などが例示される。式(2)で示される官能基含有含フッ素単量体としては、

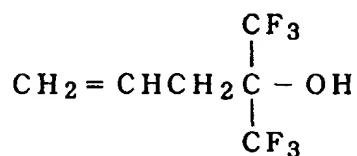


などが例示される。式(6)で示される官能基含有含フッ素単量体としては、



などが例示される。

その他



5 などもあげられる。

官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a - 1) と共重合するエチレン性単量体は、既知の単量体より適宜選択することができるが、耐熱性、耐薬品性、非粘着性、低摩擦性を共重合体に与えるためには、含フッ素エチレン性単量体から選ばれる。

10 具体的な含フッ素エチレン性単量体としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、フッ化ビニル、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 類、
15 ヘキサフルオロイソブテン、



(式中、X はともに H、Cl、F から選ばれる、n はともに 1 ~ 5 までの整数) などがあげられる。

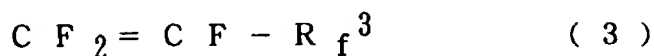
また、(a - 1) と前記含フッ素エチレン性単量体に
25 加えて、耐熱性や、非粘着性を低下させない範囲でフッ素を有さないエチレン性単量体を共重合してもよい。そ

のばあいフッ素を有さないエチレン性単量体は、耐熱性を低下させないためにも炭素数5以下のエチレン性単量体から選ばれることが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテンなどがあげられる。

5 本発明の塗料用材料に用いられる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体中の官能基の含有率は、重合体中の単量体の全量の0.05～30モル%である。官能基の含有率は、基材の表面の種類、形状、塗装方法、条件、目的や用途などの違いにより適宜選択されるが、好ましくは0.05～20モル%、とくに好ましくは0.1～
10 10モル%である。

官能基の含有率が0.05%未満であると、基材の表面との接着性が充分えられにくく、温度変化や薬品の浸透などにより剥離などを起こしやすい。また、30モル
15 %を超えると耐熱性を低下させ、高温での焼成時または高温での使用時に、接着不良や着色、発泡、ピンホールなどの塗膜破壊、剥離や溶出などをおこしやすい。

本発明の含フッ素塗料用材料に用いられる含フッ素重合体の好ましい具体例としては、官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(a-1)0.05～30モル%と
20 テトラフルオロエチレン70～99.95モル%との共重合体(いわゆる官能基を有するポリテトラフルオロエチレン(官能基を有するPTFE))があげられ、単量体の全量に対して含フッ素エチレン性単量体(a-1)を0.05～30モル%含み、さらに該(a-1)を除く
25 単量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン85～99.7モル%と前記式(3)：



[R_f^3 は $-CF_3$ 、 OR_f^4 (R_f^4 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基)から選ばれる]

で示される単量体0.3～15モル%との共重合体(官能基を有するテトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体(官能基を有するPFA))
 5 または官能基を有するテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(官能基を有するFEP)、
 含フッ素エチレン性単量体(a-1)を単量体の全量に対し0.05～30モル%含み、さらに単量体(a-1)
 10 を除いた単量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン40～80モル%、エチレン20～60モル%、その他の共重合可能な単量体0.15モル%との共重合体(官能基を有するエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(官能基を有するETFE))などがあげられる。

15 なお、ひどろキシル基を有するエチレン-テトラフルオロエチレン(またはクロトリフルオロエチレン)共重合体に用いられるその他の共重合可能な単量体として、
 ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、
 $CH_2=CF-(CF_2)_nX$ 、 $CH_2=CH-(CF_2)_nX$ (式中、XはH、Cl
 20 またはF、nは1～5の整数を表わす)およびパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類などがあげられる。

 これら例示の含フッ素エチレン性重合体は、含フッ素
 ポリマーのなかでもとくに耐熱性、耐薬品性、非粘着性
 や低摩擦性に優れている点で好ましい。また前記例示の
 25 官能基を有さない含フッ素ポリマー(PTFE、PFA、
 FEP、ETFE)は前述の優れた特性をもつ反面、基
 材表面との接着性に関しては最も低い材料であり、接着
 剤の改良や他材への被覆が求められている点でもこれら

の好ましいものである。

本発明の含フッ素塗料用材料に用いられる官能基を有する含フッ素重合体は前述の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a-1) と、含フッ素エチレン性単量体 (b-1) を周知の重合方法で共重合することによって行うことができる。その中でも主としてラジカル共重合による方法が用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機、無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

本発明の含フッ素塗料用材料には含フッ素樹脂の耐熱性や耐薬品性、非粘着性を低下させない程度に、通常塗料組成物に使用される顔料、界面活性剤、粘度調整剤、レベリング剤、熱安定剤などを配合することができる。

本発明の含フッ素塗料用材料に用いられる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体は、その接着力を利用し、金属やガラスなどの基材の表面へフッ素樹脂コーティングする際の良好な耐熱性を有する含フッ素塗料用プライマーとして用いることができる。

本発明の含フッ素プライマーは、
(a-2) ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかを有する含フッ素エチレン性単量体の

少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と
(b-2)官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の
少なくとも1種の単量体70～99.95モル%とを
共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合
5 体からなる。

本発明の含フッ素プライマーは、前述の含フッ素塗料
用材料と同様のものが具体的に利用でき、基材の表面の
種類や、プライマーを介して被覆する含フッ素ポリマー
の種類(トップコートの種類)などにより適宜選択され
10 る。一般に含フッ素塗料用プライマーは、その上に被覆
する含フッ素ポリマーの構造と同等の構造を有するもの
に官能基を含んだものが好ましい。

この組合せは、プライマーに用いられる含フッ素重合
体とその上に被覆される含フッ素ポリマーの相溶性が良
15 好なものであり基材の表面との接着性だけではなくプラ
イマー層とトップコート層との層間接着力も良好なもの
となりうる。また、高温での使用においても、他の樹脂
成分を加えたプライマーを用いたばあいのように、ポリ
マーの熱収縮率の違いなどによる層間剥離やクラック、
20 ピンホールなどを起こしにくい。また、そもそも塗膜全
体が、フッ素ポリマーで構成されるため、透明性や鮮や
かな着色を有し、意匠性を必要とする用途にも充分対応
でき、さらに塗膜の最表面に官能基を含まない含フッ素
ポリマー層を形成するための優れた耐熱性、耐薬品性、
25 非粘着性、および低摩擦性をより効果的に発揮すること
ができる。

本発明の含フッ素塗料用プライマーは具体的には、前
述の含フッ素塗料用材料と同様なものを用いることがで

きるが、基材の表面に P T F E を被覆するばあいは、請求の範囲第 9 項、第 10 項記載の塗料用材料（官能基を有する P T F E、P F A、F E P）から選ばれるものをプライマーとして用いるのが好ましく、とくに熱溶解性の請求の範囲第 10 項記載の塗料用材料（官能基を有する P F A または F E P）をプライマーに用いるのが、焼成により基材の表面に強固に熱溶解させて接着させることができより好ましい。基材の表面に P F A や F E P を被覆するばあいは請求の範囲第 10 項記載の塗料用材料（官能基を有する P F E、F E P）をプライマーに用いるのが好ましい。

本発明の含フッ素塗料用材料は水性分散体、有機溶剤分散体、粉末、粒状、オルガノゾル、オルガノゾルの水中エマルジョンなどの形態をとることができる。そのなかでも環境上、安全上、水性分散体や、粉末の形態をもつ塗料用水性分散体や粉体塗料が好ましく用いられる。

本発明の含フッ素塗料用水性分散体は、

（a-3）ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも 1 種の単量体 0.05 ~ 30 モル%と

（b-3）前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも 1 種の単量体 70 ~ 99.95 モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体

からなるものであり、詳しくは

前記重合体の 0.01 ~ 1.0 μ m の微粒子が、水中に、

分散された形態のものであり、一般にその中に分散安定化のための界面活性剤が配合されてなる組成物である。本発明の水性分散体に耐熱性や耐薬品性、非粘着性、低摩擦性を著しく低下させない範囲で通常使用される顔料、
5 界面活性剤、消泡剤、粘度調整剤、レベリング剤などの添加物を配合することができる。

本発明の塗料用水性分散体に用いられる官能基を有する含フッ素重合体の具体例は、前述の含フッ素塗料用材料と同様なものがあげられる。

10 官能基を有する P T F E（請求の範囲第 9 項記載の塗料用材料）、官能基を有する P F A または官能基を有する F E P（請求の範囲第 10 項記載の塗料用材料）の水性分散体が好ましい例示である。

本発明の含フッ素塗料用水性分散体は、種々の方法で製造できる。具体的にはたとえば、
15

- ・懸濁重合法などでえられた官能基を有する含フッ素重合体の粉末を微粉碎し、それを水性分散媒中へ、界面活性剤によって均一に分散させる方法、
- ・乳化重合法により重合と同時に含フッ素水性分散体を製造し、必要に応じてさらに界面活性剤や添加剤を配
20 合する方法、

などがあげられるが、生産性や品質面（小粒径化や、均一粒径化）から、乳化重合法により直接水性分散体を製造する方法が好ましい。

25 本発明の粉体塗料は、

（a-4）ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性

単量体の少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と

(b-4) 前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70～99.95モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体

からなるものである。

本発明の含フッ素粉体塗料は粒径10 μ m～1000 μ m、見掛け密度0.2～1.2g/ccの形状の粉末または粒状のものが好ましく用いられる。

本発明の含フッ素粉体塗料は、耐熱性などのフッ素樹脂の性能を著しく低下させない範囲で、たとえばカーボン粉末、酸化チタン、酸化コバルトなどの顔料、ガラス繊維、カーボン繊維などの粉末、マイカなどの補強剤、アミン系酸化防止剤、有機イオウ系化合物、有機錫系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、金属石ケンなどの熱安定剤、レベリング剤、帯電防止剤などの添加剤を適宜配合できる。

本発明の含フッ素粉体塗料と前記添加剤との配合は、粉末状で混合(乾式)してもよいし、スラリー状で混合(湿式)してもよいが、粉末の状態で行なうのが好ましい。混合用機器としては、たとえばサンドミル、V型ブレンダー、リボン型ブレンダーなどの通常の混合機および粉砕機が使用しうる。

本発明の含フッ素粉体塗料の塗装は、一般に静電吹付、流動層浸漬、回転ライニングなどの方法などにより行なわれたのち、焼成により良好な塗膜を形成することができる。

一般に静電粉体塗装のばあい、膜厚 10 ~ 2000 μ m、回転ライニングのばあい、膜厚 200 ~ 10000 μ m の塗膜が形成される。

5 本発明の含フッ素粉末塗料に用いられる含フッ素重合体は、前記含フッ素塗料用材料と同様なものが好ましく用いられ、とくに官能基を有する PTFE、官能基を有する PFA、官能基を有する FEP、官能基を有する ETFE
10 それぞれの塗料用材料（請求の範囲第 9 項、第 10 項または第 11 項記載の塗料用材料）からなる含フッ素粉体塗料が好ましい具体例である。

本発明の含フッ素塗料用材料は、側鎖に官能基を含まない含フッ素重合体と混合し、含フッ素塗料用樹脂組成物とすることができ、えられた組成物を塗布することによって種々の基材の表面に良好な接着力を有する塗膜を
15 うることができる。

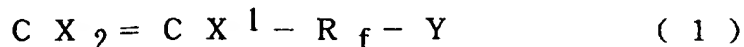
本発明の含フッ素樹脂組成物は、

(A-1) (a-5) ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含フッ素
20 エチレン性単量体の少なくとも 1 種の単量体 0.05 ~ 30 モル%と

(b-5) 前記の官能基を含まない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも 1 種の単量体 70 ~ 99.95 モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン
25 性重合体 1 ~ 99 重量%と

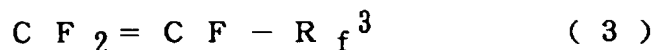
(B-1) 側鎖に官能基を含まない含フッ素エチレン性重合体 10 ~ 99 重量%
とからなる含フッ素塗料用樹脂組成物である。

そのなかでも好ましい具体例は、官能基を有する含フッ素エチレン性重合体 (A-1) が、(a-5) 式 (1) :



(式中、Y は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸塩、
5 カルボキシルエステル基またはエポキシ基、X および X^1 は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、 R_f は、炭素数 1 ~ 40 の 2 価のアルキレン基、炭素数 1 ~ 40 の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数 1 ~ 40 のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基または
10 炭素数 1 ~ 40 のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表わす)

で示される少なくとも 1 種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体と (b-5) テトラフルオロエチレンとの共重合体、または前記官能基を有する含フッ素単量体
15 (a-5) と、(b-5) として (a-5) を除く単量体に対しテトラフルオロエチレン 85 ~ 99.7 モル% と式 (3) :



[R_f^3 は $-\text{CF}_3$ または OR_f^4 (R_f^4 は炭素数 1 ~ 5 のパー
20 フルオロアルキル基) を表わす]

で示される単量体 0.3 ~ 15 モル% の単量体混合物との共重合体のうちの少なくとも 1 種の官能基を有する含フッ素エチレン性重合体であって、

(B-1) が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフル
25 ルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体のうちの少なくとも 1 種である含フッ素塗料用樹脂組成物であり、この組成物は (A-1)

と（B-1）の互いの相溶性も良好な組合せでもあり、塗布により基材表面に良好な接着性を与えるとともに、用途に応じて透明性の高い塗膜、鮮やかな着色を有する塗装をうることができる。

- 5 また、フッ素樹脂本来の耐熱性、耐薬品性、非粘着性、低摩擦性などの特性を効果的に発揮しやすい。

本発明の含フッ素塗料用樹脂組成物は前記と同様に、水性分散体、有機溶剤分散体、粉末、粉状、オルガノゾル、オルガノゾルの水性エマルジョンなどの形態をとることができる。

さらに含フッ素ポリマーの性能を著しく低下させない範囲で塗料組成物に通常使用される顔料、界面活性剤、粘度調整剤、レベリング剤、熱安定剤などを配合できる。

本発明はさらに、

- 15 （A-2）（a-2）ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と

- 20 （b-2）前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70～99.95モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素塗料用プライマーからなる層を基材の表面に形成し、かくして形成されたプライマー層の上に

25 （B-1）側鎖に官能基を有さない含フッ素エチレン性重合体からなる層を形成し、プライマー層と側鎖に官能基を有さない含フッ素エチレン性重合体層とを焼成する

ことを特徴とする基材の表面への含フッ素重合体の被覆方法に関する。

本発明の含フッ素重合体の被覆方法は、

(第1工程) 請求項2記載の官能基を有する含フッ素重合
5 合体からなる含フッ素塗料用プライマーを基材の表面に塗布する工程、

(第2工程) 第1工程で形成されたプライマー層上に、
官能基を有さない含フッ素重合体からなる含フッ素
塗料を塗布する工程、

10 (第3工程) 第1工程と第2工程でえられた積層体を焼成する工程

の大きく3つの工程からなる含フッ素重合体の被覆方法である。さらに第1工程で塗布されたプライマー層は、
80～150℃、5～30分間程度かけて、指触乾燥し、
15 つぎの第2工程に進め(2コート1ベーク)てもよいし、
プライマー層をたとえば熔融温度以上の高温で焼成したのち、第2工程に進め(2コート2ベーク)てもよい。

第1工程においてプライマーの塗布方法は、プライマーの形態に応じて適宜選択され、たとえば含フッ素プライ
20 マーが水性分散体の形態のばあい、スプレーコーティング、スピンコーティング、はけ塗り、ディッピングなどの方法が用いられる。また、粉体塗料の形態のばあいは
静電塗装法、流動浸漬法、回転ライニング法などの方法が用いられる。

25 プライマー層の厚さは、目的、用途、基材の表面の種類、塗装の形態により異なってよいが、1～50μm、好ましくは2～20μmである。このようにプライマーは一般に低膜厚であるため、プライマーは水性分散体の

形態としスプレー塗装などにより塗布することが好ましい。

第2工程のプライマー層上への官能基を含まない含フッ素重合体からなる塗料の塗装方法は、含フッ素重合体の種類や塗料の形態、目的や用途により適宜選択され、たとえば水性分散体や有機溶剤分散体などのばあい、一般にスプレー塗料、はけ塗り、ロールコート、スピニングなどが通常行なわれ、粉体塗料のばあいは静電塗装、流動浸漬法、回転ライニング法などの方法で塗装される。

この工程での含フッ素重合体の塗装塗膜は、目的や用途、塗装方法により全く異なるが、一般にスプレー塗装などによる $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度であり、粉体塗料を用いた厚膜化を目標とするばあい、静電塗装法で $20 \mu\text{m} \sim 2000 \mu\text{m}$ 、回転ライニング法により $0.3 \sim 10 \text{mm}$ の膜厚の被覆が可能である。

第3工程の焼成条件は、プライマー層、その上のトップ層の含フッ素重合体の種類（組成、融点など）により適宜選択されるが、一般に両者の含フッ素重合体の融点以上の温度で焼成される。焼成時間は、焼成温度により異なるが5分～3時間、好ましくは $10 \sim 30$ 分程度である。たとえばP-T-F-E、P-F-A、F-E-Pなどを被覆するばあいは、 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $320 \sim 400^\circ\text{C}$ で焼成される。

本発明の含フッ素重合体の被覆方法は、前記官能基を有する含フッ素重合体をプライマー層に用いることが重要であり、それによって接着が困難であった種々の基材の表面に含フッ素ポリマーを被覆することが可能となる。

またとくにプライマー層に用いる官能基を含む含フッ素重合体は、トップ層に用いる含フッ素重合体と同種の組成に官能基を導入したものが好ましい。

たとえば、PTFE、PFE、FEPなどは、含フッ素ポリマーの中でも最も耐熱性、耐薬品性、非粘着性、低摩擦性に優れ、種々の基材の表面に被覆することが求められている。これらのフッ素樹脂を被覆するばあいは、官能基を有するPTFE、官能基を有するPFA、官能基を有するFEPのなかから選ばれる少なくとも1種の重合体からなるプライマーを用いることが好ましい。

これらの被覆方法により種々の基材の表面たとえば、鉄、アルミニウム、銅、すず、亜鉛などおよびステンレスや真ちゅう、アルミニウム合金などの金属系材料やガラス、陶器、コンクリート、シリコン類などの無機系材料、繊維、紙、木材、皮革、合成樹脂（とくにポリアミド、PEEKなどの耐熱樹脂、耐熱エンブラなど）合成ゴムなどの有機材料などに含フッ素ポリマーを被覆することができる。

本発明の被覆方法において、含フッ素プライマーと基材の表面との接着性をさらに向上させるために、基材の表面にサンドブラスト、ショットブラスト、グリットブラスト、ホーニング、ペーパースクラッチ、ワイヤースクラッチ、ヘアライン処理、化学処理、メッキ処理、電気化学的処理、化学エッチングなどの表面処理を行なってもよい。

実施例

つぎに、本発明を参考例、実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるも

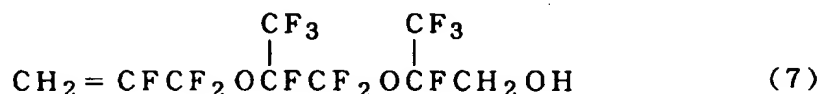
のではない。

参考例 1

(ヒドロキシル基を有する P F A からなる水性分散体の製造)

5 攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 3 リットルガラスライニング製オートクレーブに純水 1 5 0 0 m l、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 9 . 0 g を入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、エタンガス 2 0 m l を仕込んだ。

10 ついで、パーフルオロ-(1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサー-8-ノネノール) (式(7))



15 の 3 . 8 g、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(P P V E) 1 8 g、を窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 7 0 ℃に保った。

攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス(T F E)を内圧が 8 . 5 k g f / c m ² G となるように圧入した。

20 ついで、過硫酸アンモニウム 0 . 1 5 g を水 5 . 0 g に溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7 . 5 k g f / c m ² G まで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで 8 . 5 k g f / c m ² G まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

25 テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約 4 0 g 消費され

るごとに、前記のヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体（前記式（7）で示される化合物）の1.9gを計3回（計5.7g）圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約160g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、青みかかった半透明の水性分散体1702gをえた。

えられた水性分散体中のポリマーの濃度は10.9%、動的光散乱法で測定した粒子径は70.7nmであった。

また、えられた水性分散体の一部をとり凍結凝析を行ない、析出したポリマーを洗浄、乾燥し白色固体を単離した。えられた共重合体の組成は、 ^{19}F -NMR分析、IR分析により、TFE/PPVE/（式（7）で示されるヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体）=97.7/1.2/1.1モル%であった。

また赤外スペクトルは $3620 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ に-OHの特性吸収が観測された。

DS C分析により、 $T_m = 310^\circ\text{C}$ 、DTGA分析により1%熱分解温度 $T_d = 368^\circ\text{C}$ であった。高化式フローテスターを用いて2mm、長さ8mmのノズルを用い、 372°C で予熱5分間、荷重 7 kgf/cm^2 でメルトフローレートを測定したところ 12.0 g/10 min であった。

参考例 2

（ヒドロキシ基を有するPFAからなる水性分散体の製造）

参考例と同じオートクレーブに純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム9.0gを入れ、窒素

ガスで充分置換したのち真空にし、エタンガス 20 ml を仕込んだ。

5 ついで、パーフルオロ（1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール）（式（7）の化合物）1.9 g、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル（PPVE）16.1 g を窒素ガスを用いて圧入し系内の温度を 70 °C に保った。

10 攪拌を行いながらテトラフルオロエチレン（TFE）を内圧 8.5 kgf / cm²G となるように圧入した。

ついで、過硫酸アンモニウム 0.15 g を水 5.0 g に溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

15 重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5 kgf / cm²G まで低下した時点で、テトラフルオロエチレンガスで 8.5 kgf / cm²G まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

20 テトラフルオロエチレンの供給を続けながら重合開始からテトラフルオロエチレンガスが 40 g 消費されるごとに、前記のヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体（式（7）で示される化合物）の 0.95 g を計 3 回（計 2.85 g）を圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが 160 g 消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出した。水性分散体 1692 g をえた。えられた水性分散体中のポリマーの濃度は 10.6 %、粒子径は 76.8 nm であった。

参考例 1 と同様にして、水性分散体の一部をとり白色固体を単離した。

同様にしてえられた白色固体を分析したところ、

T F E / P P V E / (式 (7) のヒドロキシル基を
有する含フッ素単量体)

= 98.3 / 1.1 / 0.6 モル %

5 T m = 310 °C

1 % 熱分解温度 T d = 374 °C

メルトフローレート : 9.5 g / 10 min

なお、赤外スペクトルは 3620 ~ 3400 cm⁻¹ に
-OH の特性吸収が観測された。

10 参考例 3

(官能基を有さない P F A の水性分散体の合成)

参考例 1 において、パーフルオロ- (1、1、9、9-
-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-
3, 6-ジオキサ-8-ノネノール) (式 (7) で示さ
15 れる化合物) を用いなかったこと以外は、参考例 1 と同
様にして乳化重合を行い、官能基を含まない P F A の水
性分散体 1662 g をえた。

水性分散対中のポリマーの濃度は 9.7 %、粒子径は
115 nm であった。

20 参考例 1 と同様に白色固体を単離し、分析した。

T F E / P P V E = 98.9 / 1.1 mol %

T m = 310 °C

1 % 熱分解温度 T d = 479 °C

メルトフローレート = 19.2 g / 10 min

25 なお赤外スペクトルでは -OH の特性吸収は観測され
なかった。

参考例 4

(ヒドロキシル基を有する P F A の合成)

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 6 リットルのガラスライニング製オートクレープに純水 1500 ml を入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (R-114) 1500 g を仕込んだ。

ついで、パーフルオロ (1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサー-8-ノネノール) (式 7 で示される化合物) の 5.0 g、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (P P V E) 130 g、メタノール 180 g を窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 35℃ に保った。

攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス (T F E) を内圧が 8.0 kg f / c m² G となるように圧入した。ついで、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの 50% メタノール溶液 0.5 g を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5 kg f / c m² G まで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで 8.0 kg f / c m² まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約 600 g 消費されるときに、前記のヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体 (前記式 (7) で示される化合物) の 2.5 g を計 9 回 (計 22.5 g) 圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約 600 g 消費された時点で供給を止めオートクレープを冷却し、未反応モノマーおよび R-114 を放出した。

えられた共重合体を水洗、メタノール洗浄を行なったのち、真空乾燥することにより710gの白色固体をえた。えられた共重合体の組成は ^{19}F -NMR分析、IR分析によりTFE/PPVE/(式(7)で示されるヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体) = 97.0/2.0/1.0モル%であった。また、赤外スペクトルは3620~3400 cm^{-1} に-OHの特性吸収が観測された。DSC分析により $T_m = 305^\circ\text{C}$ 、DTGA分析により1%熱分解温度 $T_d = 375^\circ\text{C}$ であった。高
10 化式フローテスターを用いて直径2mm、長さ8mmのノズルを用い、 372°C で予熱5分間、荷重7kgf/ cm^2 でメルトフローレートを測定したところ32g/10minであった。

参考例 5

15 (官能基を含まないPFAの合成)

参考例1において、パーフルオロ(1, 1, 9, 9-テトラヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサー-8-ノネノール)(式(7)で示される化合物)を用いないこと、さらにメタノールを240g
20 使用すること以外は、参考例1と同様にして合成を行ない、官能基を含まないPFA 597gをえた。

参考例1と同様にして、えられたPFAを分析したところ

TFE/PPVE = 98.2/1.8モル%
25 $T_m = 310^\circ\text{C}$
 $T_d = 469^\circ\text{C}$ (1%重量減)
メルトフローレート = 24g/10min
であった。

参考例 6

(ヒドロキシシル基を有する P F A 粉体塗料の作製)

参考例 4 でえたヒドロキシシル基を有する P F A 粉末 (見
掛比重 0.5、真比重 2.1、平均粒径 600 ミクロン)
5 をローラーコンパクター (新東工業 (株) 製 B C S - 25
型) で幅 60 mm、厚さ 5 mm にシート状に圧縮した。
つぎに解砕機で約 10 mm 径に解砕し、さらに粉碎機 (奈
良機械製作所製コスモマイザー N - 1 型) を用いて、室
温で 11000 rpm で微粉碎した。つぎに分級機 (新
10 東京機械 (株) 製ハイボルダー 300 S D 型) で 170
メッシュ (88 ミクロン目開き) 以上の粗粉子を取り除
き、ヒドロキシシル基を有する P F A 粉体塗料をえた。そ
の粉末の見掛密度は 0.7 g / ml、平均粒径 20 μ m
であった。

15 参考例 7

(官能基を含まない P F A 粉体塗料の作製)

参考例 4 でえたヒドロキシシル基を有する P F A 粉末に
かえて参考例 5 でえた官能基を含まない P F A 粉末 (見
掛比重 0.6、真比重 2.1、平均粒径 400 ミクロン)
20 を用いた以外は参考例 6 と同様にして P F A 粉体塗料を
作成した。その粉末の見掛密度は 0.73 g / ml、平
均粒径 20 μ m であった。

参考例 8

(フッ素を有さない官能基含有単量体を用いた、含フッ
25 素重合体の合成)

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 1 リッ
トルのステンレス製オートクレープに、酢酸ブチル 250 g、
ピバリン酸ビニル (V P i) 36.4 g、フッ素を有さ

ないヒドロキシル基含有単量体として、4-ヒドロキシ
ルブチルビニルエーテル (H B V E) 32.5 g、イソ
プロポキシカルボニルパーオキサイド 4.0 g を仕込み、
0℃に氷冷し、窒素ガスで充填置換したのち真空にし、
5 イソブチレン (I B) 47.5 g とテトラフルオロエチ
レン (T F E) 142 g を仕込んだ。

攪拌を行いながら 40℃に加熱し、30時間反応させ、
反応容器内圧力が 2.0 kg/cm²以下に下がった時点
で反応を停止した。オートクレーブを冷却し、未反応の
10 ガスモノマーを放出したところ、含フッ素共重合体の酢
酸ブチル溶液がえられた。ポリマー濃度は 45%であっ
た。

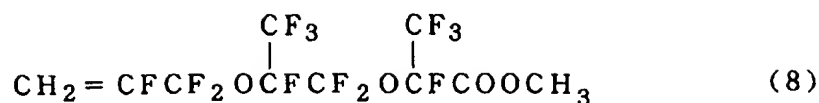
えられた、含フッ素共重合体の酢酸ブチル溶液から、
再沈法により含フッ素共重合体を取り出し、充分減圧乾
15 燥させることにより単離した。¹H-NMR、¹⁹F-NMR
元素分析によりえられた含フッ素共重合体を分析したと
ころ、T F E / I B / V P i / H B V E = 44 / 34 /
15 / 7 モルからなる共重合体であった。

参考例 9

20 (メチルエステル基を有する P F A の合成)

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 6 リッ
トルのガラスライニング製オートクレーブに純水 1500 ml
を入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、1,
2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン
25 (R-114) 1500 g を仕込んだ。

ついで、パーフルオロ-(9,9-ジハイドロ-2,
5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-
ノネン酸)メチル(式8)



の 2.7 g、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）130 g、メタノール 220 g を窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 35℃ に保った。

- 5 攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス（TFE）を内圧が 8.0 kgf/cm²G となるように圧入した。

ついで、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの 50% メタノール溶液 0.5 g を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

- 10 重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5 kgf/cm²G まで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで 8.0 kgf/cm²まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

- テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約 60 g 消費されるごとに、前記のヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体（前記式（7）で示される化合物）の 2.7 g を計 9 回（計 24.3 g）圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約 600 g 消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーおよび R-114 を放出した。
- 20

- えられた共重合体を水洗、メタノール洗浄を行なったのち、真空乾燥することにより 710 g の白色固体をえた。えられた共重合体の組成は¹⁹F-NMR 分析、IR 分析により、TFE/PPVE/（式（8）で示されるメチルエステル基を有する含フッ素エチレン性単量体）
- 25

= 97.8 / 1.0 / 1.2 モル % であった。また、赤
外スペクトルは 1795 cm^{-1} に $-\text{COOMe}$ の特性吸
収が観測された。DSC 分析により $T_m = 308^\circ\text{C}$ 、DTGA
分析により 1% 熱分解温度 $T_d = 376^\circ\text{C}$ であった。高
5 化式フローテスターを用いて 2 mm、長さ 8 mm のノズ
ルを用い、 372°C で予熱 5 分間、荷重 7 kgf/cm^2
でメルトフローレートを測定したところ 29 g/10 min
であった。

参考例 10

10 (カルボキシ基を有する PFA の合成)

参考例 9 でえたメチルエステル基を有する PFA の白
色粉末 10 g を、NaOH 40 g をメタノール 600 ml、
水 200 ml 混合溶剤に溶かしたものに加え、 $70 \sim 75^\circ\text{C}$
で 5 時間攪拌した。

15 冷却後、2N-HCl 水を溶液の pH が 2 となるまで
加え、3 時間攪拌した。

白色粉末をとり出し、水洗、メタノール洗浄を行い、
 100°C で乾燥した。

IR 分析よりカルボキシ基のカルボニル基の吸収が
20 1700 cm^{-1} に、OH 基の吸収が $3200 \sim 3700\text{ cm}^{-1}$
に新たに観測された。DSC 分解により $T_m = 308^\circ\text{C}$ 、
DTGA 分析により 1% 熱分解温度 335°C であっ
た。

参考例 11

25 (メチルエステル基を有する PFA 粉体の塗料の作製)

参考例 4 でえたヒドロキシ基を有する PFA 粉末に
かえて参考例 9 でえたメチルエステル基を有する PFA
粉末 (見掛比重 0.5、真比重 2.1、平均粒径 650

ミクロン)を用いた以外は参考例6と同様にしてメチルエステル基を有する粉末塗料(見掛密度0.71g/l、平均粒径20 μ m)をえた。

参考例12

5 (カルボキシル基を有するPFA粉体塗料の作製)

参考例4でえたヒドロキシル基を有するPFA粉体塗料にかえて参考例10でえたカルボキシル基を有するPFA粉末(見掛比重0.52、真比重2.1、平均粒径670ミクロン)を用いた以外は参考例6と同様にしてカルボ
10 キシル基を有する粉体塗料(見掛密度0.73g/l平均粒径22 μ m)をえた。

実施例1

(1) 基材の前処理

厚さ1.5mmの純アルミニウム板(A1050P)
15 および厚さ1.5mmのSUS304を用い、それぞれアセトンにより脱脂を行なった。

(2) 官能基を有する含フッ素重合体からなるプライマー層の形成

参考例1および参考例2でえたヒドロキシル基を有す
20 るPFAからなる水性分散体を用いて、エアスプレーで、膜厚が約5 μ mになるように塗装し、90℃で10分間赤外乾燥したのち、-38-0℃で20分間焼成した。

(3) 官能基を有さない含フッ素重合体からなる層(トップ層)の形成

25 (2)でえたプライマー層の上に官能基を有さない含フッ素重合体からなる塗料として、PTFEからなる水性塗料(ダイキン工業(株)製ポリフロンTFEエナメルEK4300CRN)をエアスプレーにて膜厚が

約 20 μ m になるように塗装し、90℃で10分間赤外乾燥したのち380℃で20分間焼成した。

(4) 接着性の評価

評価方法は、つぎのとおりである。

5 (基盤目試験)

コーティング面に J I S K 5400 1990, 8.5.2 に規定された基盤目 100 ますを作成し、この面にセロテープ (ニチバン (株)) を十分に密着させ、ただちに引き剥がす。新しいセロテープでこの引き剥がしを 10 回行ない、100 ます中何ますが残存しているかを評価する。結果を表 1 に示した。

実施例 2

官能基を有する含フッ素重合体からなるプライマーを、参考例 2 でえたヒドロキシル基を有する P F A からなる水性分散体を用いてプライマー層を形成したこと以外は、実施例 1 と同様にして塗板を作製し、接着性の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

比較例 1

官能基を有する含フッ素重合体からなるプライマーに代えて、参考例 3 でえた官能基を有さない P F A からなる水性分散体を用いてプライマー層を形成させたこと以外は、実施例 1 と同様にして塗板を作製し、接着性の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

実施例 3、4 および比較例 2

25 官能基を有さない含フッ素重合体からなる塗料として F E P からなる水性塗料 (ダイキン工業 (株) 製 ネオフロン F E P ディスパーション N D - 1) を用いてトップ層を形成したこと以外は、実施例 3 は実施例 1 と、

実施例 4 は実施例 2 と、比較例 2 は比較例 1 とそれぞれ同様にして塗板を作製し、接着性の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

実施例 5

5 (1) 基材の前処理

実施例 1 と同様にして行なった。

(2) 官能基を有する含フッ素重合体からなるプライマー層の形成

10 参考例 1 でえたヒドロキシル基を有する P F A からなる水性分散体をエアスプレーで膜厚が約 5 μ m になるように塗装し、90℃で10分間赤外乾燥した。

(3) 官能基を有さない含フッ素重合体からなる層 (トップ層) の形成

15 前記 (2) でえたプライマー層の上に官能基を有さない含フッ素重合体からなる塗料として、P F A の粉体塗料 (ダイキン工業 (株) 製 ネオフロン P F A 粉体塗料 A C X - 3) を用い静電塗装により、膜厚が 40 μ m となるように塗装し、380℃で20分間焼成した。

(4) 接着性の評価

20 実施例 1 と同様にして行なった。

結果を表 1 に示す。

実施例 6

25 官能基を有する含フッ素重合体からなるプライマーを、参考例 2 でえたヒドロキシル基を有する P F A からなる水性分散体を用いてプライマー層を形成したこと以外は、実施例 5 と同様にして塗板を作製し、接着性の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

比較例 3

官能基を有する含フッ素重合体からなるプライマーに代えて、参考例 3 でえた官能基を有さない P F A からなる水性分散体を用いてプライマー層を形成させたこと以外は、実施例 5 と同様にして塗板を作製し、接着性の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

実施例 7

(ヒドロキシル基を有する P F A 粉体塗料の接着性評価)

(1) 接着試験用のプレスシートの作成

参考例 6 でえたヒドロキシル基を有する P F A 粉体塗料約 4 g を直径 6 0 m m の円筒型金型に入れ、プレス機を用い室温にて 3 0 0 k g f / c m ² の圧力で圧縮成形し、円盤型のコールドプレスシートをえた。

(2) 基板の前処理

1 0 0 × 1 0 0 × 1 (m m) の純アルミニウム板をアセトンで脱脂した後サンドブラスト処理を行なった。

(3) 接着サンプル作成

上記 (1) でえた試験用プレスシートをアルミニウム板 (上記 (2)) の上に置き、熱風乾燥機に入れ、3 3 0 ° C 1 0 分間加熱溶融させた。膜厚約 4 5 0 μ m のシートがアルミニウム板に接着したサンプルがえられた。

(4) 接着強度の測定

接着サンプルのシートに図 1 に示すように幅 1 0 m m の間隔でカッターで切れ目を入れ、各短冊状のシートの一方の端をめくり、図 2 に示すようにアルミ板に対し 9 0 ° の角度で引っ張り、剥離強度を測定した。テンシロン万能試験機 (オリエンテック (株) 製) を用い、室温下、クロスヘッドスピード 5 0 m m / m i n で測定したところ、面積法による平均剥離荷重で 5 . 5 k g f / c m の

接着強度を示した。

比較例 4

(官能基を含まない P F A 粉体塗料の接着性評価)

参考例 6 でえたヒドロキシル基を有する P F A 粉体塗
5 料にかえて参考例 7 でえた官能基を含まない P F A 粉体
塗料を用いた以外は実施例 7 と同様にして接着試験用プ
レスシートの作製、基材の前処理、接着サンプル作製を
行ない接着強度の測定を行なった。

官能基を含まない P F A 粉体塗料の接着強度は、0 .
10 8 k g f / c m であった。

実施例 8

(ヒドロキシル基を有する P F A 粉体塗料の静電塗装)

実施例 7 と同様に前処理したアルミ板に、参考例 6 で
えたヒドロキシル基を有する P F A 粉体塗料を、静電粉
15 体塗装機 (岩田塗装 (株) 製 G X 3 3 0 0 型) を用い、
室温で印加電圧 4 0 k V で静電塗装した。塗装板を 3 3 0
℃ 1 5 分間熱風乾燥機にて焼成し塗装膜をえた。

塗膜は、透明で均一な連続膜であって、基剤のアルミ
板とも強固に密着した。

20 比較例 5

(フッ素を有さない官能基含有単量体を用いた含フッ素
重合体の耐熱性)

参考例 8 でえられた含フッ素共重合体の熱分解温度を
T G A 分析により測定したところ 1 % 熱分解温度で 2 2 0
25 °C であった。参考例 8 でえたようなフッ素を有さない官
能基含有単量体を用いた含フッ素共重合体は耐熱性が低
いことがわかった。

さらに参考例 8 でえられた含フッ素共重合体を酢酸ブ

チルに 10 重量 % の濃度に溶解させた。

つぎに実施例 5 において、プライマー層に用いたヒドロキシル基を有する P F A の水性分散体にかえて、上記参考例 8 の含フッ素共重合体の酢酸ブチル溶液を用いた
5 以外は実施例 5 と同様、純アルミ基材に基材の前処理、参考例 8 の含フッ素共重合体を用いたプライマー層の塗布、トップ層の塗布（P F A 粉体塗料の静電塗装）を行った。

塗布後 380℃、20 分間焼成によってえた塗膜は黄
10 褐色に着色し、発泡、剥離も見られ、均一な透明被膜はえられなかった。

表 1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 2 | 実施例 5 | 実施例 6 | 比較例 3 |
|-------------------------|---------|---------|-------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|
| プライマー層に用いた 含フッ素水性分散体 | 参考例 1 | 参考例 2 | 参考例 3 | 参考例 1 | 参考例 2 | 参考例 3 | 参考例 1 | 参考例 2 | 参考例 3 |
| トップ層を形成する フッ素樹脂 | P T F E | | | F E P | | | P F A | | |
| 接着性評価 (著盤目試験) | | | | | | | | | |
| S U S 3 0 4 | 100/100 | 100/100 | 0/100 | 100/100 | 100/100 | 0/100 | 100/100 | 100/100 | 20/100 |
| 純アルミニウム | 100/100 | 100/100 | 0/100 | 100/100 | 100/100 | 20/100 | 100/100 | 100/100 | 30/100 |

産業上の利用可能性

本発明の含フッ素塗料用材料および被覆方法を用いることによって、種々の基材の表面、種々の形状物に対して、優れた接着性を有する被覆物をうることができる、
5 基材に含フッ素ポリマーの優れた耐熱性、耐薬品性、非粘着性や低摩擦性、その他電気、光学特性などを付与することができる、種々の用途への展開ができる。

本発明の含フッ素塗料用材料を本発明の被覆方法などにより被覆することによって、たとえばアルミニウムや
10 鉄、合金類などの金属表面に対しては、耐食性、防錆性、耐薬品性、耐候性、非粘着性、摺動性を与えることができる、建材、化学プラント、食品加工、調理機器、自動車関連部品、OA関連部品など種々の用途への展開が可能である。

15 銅系金属の表面に対しては、フッ素樹脂の優れた電気特性（とくに高周波電気絶縁性）を与え、高周波用プリント基板、電気電子部品などの電気電子関連用への展開が可能である。

20 ガラス系材料に対しては、透明性を失わず、さらにガラス系材料の表面に、撥水性、撥油性、反射防止性、低屈折率性などを与え、光学関連部品、液晶関連部品、建材用ガラス、自動車用ガラスなどに用いることができる。
また、ガラスの破損防止の役割もはたし、照明関連機器
建材用防爆ガラスなどに用いることができる。

請求の範囲

1. (a-1) ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と
- (b-1) 前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70～99.95モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素塗料用材料。
2. (a-2) ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と
- (b-2) 前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70～99.95モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素塗料用プライマー。
3. (a-3) ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と
- (b-3) 前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70～99.95モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エ

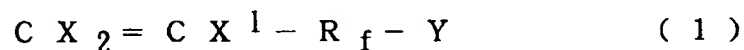
チレン性重合体からなる含フッ素塗料用水性分散体。

4. (a-4) ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体0.05～30モル%と

(b-4) 前記の官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種の単量体70～99.95モル%とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素粉体塗料。

5. 官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(a-1)が、ヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の含フッ素塗料用材料。

6. 官能基を有する含フッ素エチレン性単量体(a-1)が、式(1)：

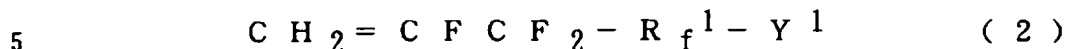


(式中、Yは $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、カルボキシルエステル基またはエポキシ基、Xおよび X^1 は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、 R_f は、炭素数1～40の2価のアルキレン基、炭素数1～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表わす)

で示される少なくとも1種の単量体である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の含フッ素塗料用材料。

7. 式 (1) において Y が、 $-CH_2OH$ である請求の範囲第 6 項記載の含フッ素塗料用材料。

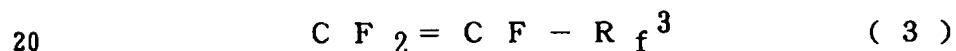
8. 官能基を有する含フッ素エチレン性単量体 (a - 1) が、式 (2) :



[式中、 Y^1 は $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、カルボキシルエステル基またはエポキシ基、 R_f^1 は炭素数 1 ~ 39 の 2 価の含フッ素アルキレン基または $-OR_f^2$ (R_f^2 は炭素数 1 ~ 39 の 2 価の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ~ 39 のエーテル結合を含む 2 価の含フッ素アルキレン基) を表わす]
 10 示される含フッ素単量体である請求の範囲第 1 項 ~ 第 7 項のいずれかに記載の含フッ素塗料用材料。

9. 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b - 1) が、テトラフルオロエチレンである請求の範囲第 1 項 ~ 第 8 項のいずれかに記載の含フッ素塗料用材料。

10. 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b - 1) が、テトラフルオロエチレン 85 ~ 99.7 モル % と式 (3) :



[R_f^3 は $-CF_3$ または OR_f^4 (R_f^4 は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基) を表わす]

20 示される単量体 0.3 ~ 15 モル % との単量体混合物である請求の範囲第 1 項 ~ 第 8 項のいずれかに記載の含フッ素塗料用材料。

25 11. 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体 (b - 1) が、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレン 40 ~ 80 モル % とエチレン 20 ~ 60

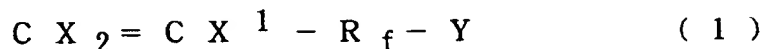
モル%とこれらの単量体と共重合可能な単量体 0 ~ 15
モル%との単量体混合物である請求の範囲第 1 項 ~ 第
8 項のいずれかに記載の含フッ素塗料用材料。

12. (A-1) (a-5) ヒドロキシル基、カルボキシ
5 ル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエス
テル基またはエポキシ基のいずれかを有する含フッ素
エチレン性単量体の少なくとも 1 種の単量体 0.05
~ 30 モル%と

(b-5) 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量
10 体の少なくとも 1 種の単量体 70 ~ 99.95 モル%
とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン
性重合体 1 ~ 90 重量%と

(B-1) 側鎖に官能基を有さない含フッ素エチレン
性重合体 10 ~ 99 重量%
15 とからなる含フッ素塗料用樹脂組成物。

13. 官能基を有する含フッ素重合体 (A-1) が、(a
- 5) 式 (1) :



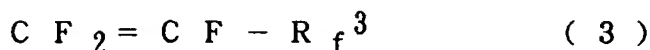
(式中、Y は $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、カルボン酸塩、
20 カルボキシルエステル基またはエポキシ基、X および
 X^1 は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ
素原子、 R_f は、炭素数 1 ~ 40 の 2 価のアルキレン基、
炭素数 1 ~ 40 の含フッ素オキシアルキレン基、炭素
数 1 ~ 40 のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン
25 基または炭素数 1 ~ 40 のエーテル結合を含む含フッ
素オキシアルキレン基を表わす)

で示される少なくとも 1 種の官能基を有する含フッ素
エチレン性単量体と (b-5) テトラフルオロエチレ

ンとの共重合体

または前記官能基を有する含フッ素単量体 (a - 5) と、

(b - 5) として (a - 5) を除く単量体全量に対してテトラフルオロエチレン 85 ~ 99.7 モル% と式 (3) :



[R_f^3 は $-\text{CF}_3$ または OR_f^4 (R_f^4 は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基) を表わす]

で示される単量体と 0.3 ~ 15 モル% との単量体混合物との共重合体のうちの少なくとも 1 種の官能基を有する含フッ素エチレン性重合体であって、

(B - 1) が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体のうちの少なくとも 1 種である請求の範囲第 12 項記載の含フッ素塗料用樹脂組成物。

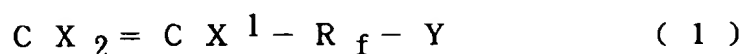
14. (A - 2) (a - 2) ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩もしくはカルボキシルエステル基またはエポキシ基のいずれかを有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも 1 種の単量体 0.5 ~ 30 モル% と

(b - 2) 官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体の少なくとも 1 種の単量体 70 ~ 99.95 モル% とを共重合してなる官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素塗料用プライマーからなる層を基材の表面に形成し、かくして形成されたプライ

マー層の上に

(B-1) 側鎖に官能基を有さない含フッ素エチレン性重合体からなる層を形成したのち、プライマー層と側鎖に官能基を有さない含フッ素エチレン性重合体層とを焼成することを特徴とする基材の表面への含フッ素重合体の被覆方法。

15. 含フッ素塗料用プライマー (A-2) が、(a-2) 式 (1) :



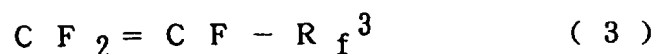
(式中、Y は $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸塩、カルボキシルエステル基またはエポキシ基、X および X^1 は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、 R_f は、炭素数 1 ~ 40 の 2 価のアルキレン基、炭素数 1 ~ 40 の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数 1 ~ 40 のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ~ 40 のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表わす)

で示される少なくとも 1 種の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体と (b-2) テトラフルオロエチレンとの共重合体

または前記官能基を有する含フッ素単量体 (a-2) と、

(b-2) として (a-2) を除く単量体全量に対してテトラフルオロエチレン 85 ~ 99.7 モル% と式

(3) :



[R_f^3 は $-\text{CF}_3$ または OR_f^4 (R_f^4 は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基) を表わす]

で示される単量体 0.3 ~ 15 モル % との単量体混合物との共重合体のうちの少なくとも 1 種の官能基を有する含フッ素エチレン性重合体であって、

5 (B-2) が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体のうちの少なくとも 1 種である請求の範囲第 14 項記載の基材表面への含フッ素重合体の被覆方法。

10 16. 含フッ素重合体を被覆する基材の表面が、金属の表面である請求の範囲第 14 項または第 15 項に記載の基材の表面への含フッ素重合体の被覆方法。

15 17. 含フッ素重合体を被覆する基材の表面が、ガラス系材料の表面である請求の範囲第 14 項または第 15 項に記載の基材の表面への含フッ素重合体の被覆方法。

FIG. 1

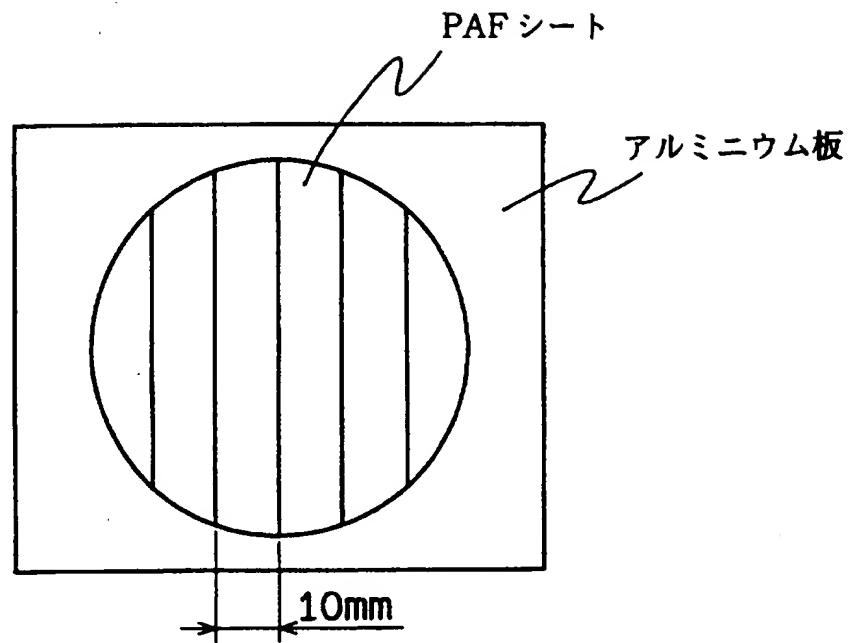
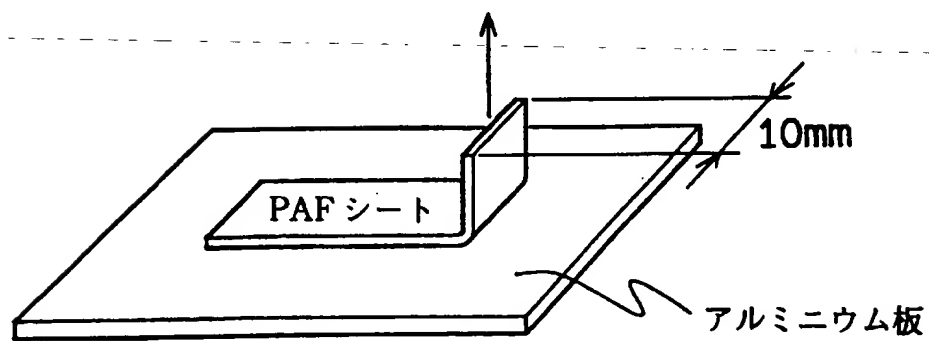


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09D127/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C09D127/12, C08F214/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | |
|----------------------------|-------------|-----------------------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926 - 1996 | Jitsuyo Shinan Toroku |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971 - 1996 | Koho |
| Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994 - 1996 | 1996 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|---------------------------------|
| X | JP, 5-194668, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), August 3, 1993 (03. 08. 93), Claim; page 5, right column, line 26 to page 6, left column, line 39 (Family: none) | 1, 3-5, 12 2, 6-11, 13-17 |
| X | JP, 5-1118, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), January 8, 1993 (08. 01. 93), Claim; page 6, left column, lines 8 to 44 (Family: none) | 1, 4, 12 2-3, 5-11, 13-17 |
| Y | JP, 4-189880, A (Asahi Glass Co., Ltd.), July 8, 1992 (08. 07. 92), Claim; page 1, lower right column, line 6 to page 2, upper left column, line 4 (Family: none) | 1 - 17 |
| Y | JP, 3-37252, A (Asahi Glass Co., Ltd.), February 18, 1991 (18. 02. 91), Claim; page 3, lower left column, line 9 to page 5, upper left column, line 8 | 1 - 17 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 4, 1997 (04. 03. 97)

Date of mailing of the international search report

March 18, 1997 (18. 03. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japaense Patnet Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03575

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | & EP, 396444, A1 & US, 5082911, A JP, 3-17109, A (Atkem), January 25, 1991 (25. 01. 91), Claim & US, 5098972, A | 1 - 17 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C09D127/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C09D127/12, C08F214/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1996年
 日本国登録実用新案公報 1994-1996年
 日本国実用新案登録公報 1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|---------------------------------|
| X Y | J P, 5-194668, A (日本合成ゴム株式会社) 3. 8月. 1993 (03. 08. 93), 特許請求の範囲, 5頁右欄26行-6頁左欄39行 (ファミリーなし) | 1, 3-5, 12 2, 6-11, 13-17 |
| X Y | J P, 5-1118, A (旭化成工業株式会社) 8. 1月. 1993 (08. 01. 93), 特許請求の範囲, 6頁左欄8-44行 (ファミリーなし) | 1, 4, 12 2-3, 5-11 13-17 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 03. 97

国際調査報告の発送日

18. 03. 97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

印

4 J

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | J P, 4-189880, A (旭硝子株式会社) 8. 7月. 1992 (08. 07. 92), 特許請求の範囲, 1頁右下欄6行-2頁左上欄4行 (ファミリーなし) | 1-17 |
| Y | J P, 3-37252, A (旭硝子株式会社) 18. 2月. 1991 (18. 02. 91), 特許請求の範囲, 3頁左下欄9行-5頁左上欄8行 &EP, 396444, A1&US, 5082911, A | 1-17 |
| Y | J P, 3-17109, A (アトケム) 25. 1月. 1991 (25. 01. 91), 特許請求の範囲&US, 5098972, A | 1-17 |